

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2000-011758

(43)Date of publication of application : 14.01.2000

(51)Int.CI.

H01B 1/12  
H01M 10/40

(21)Application number : 10-181249

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing :

26.06.1998

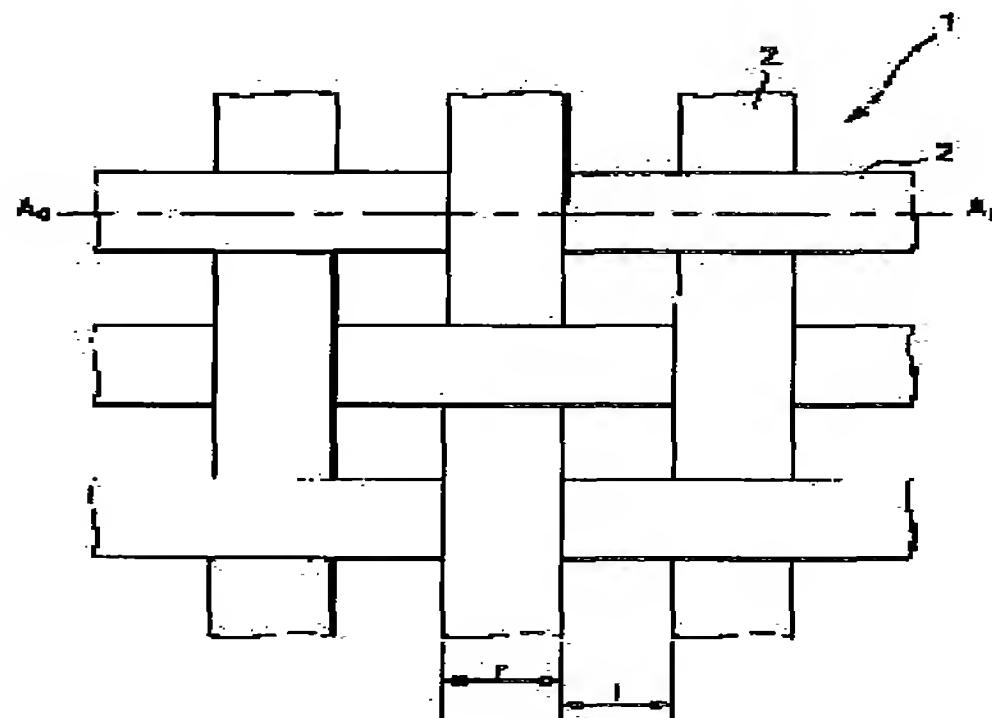
(72)Inventor : YASUDA TOSHIKAZU  
NODA KAZUHIRO

## (54) SOLID ELECTROLYTE AND SOLID ELECTROLYTE BATTERY USING SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a solid electrolyte, having a uniform thickness, resisting internal short-circuiting, and having a structure not hindering ionic conduction, and a solid electrolyte battery using the same.

**SOLUTION:** A solid electrolyte is made up by causing a mesh-like carrier 1 without electronic conductivity to coexist with an electrolyte. The mesh-like carrier 1 has a plurality of linear fibers 2 crossing one another to form meshes, the line diameter  $r$  of the fibers 2 is 1 to 500  $\mu\text{m}$ , and an opening 1 of each mesh made by the fibers 2 crossing one another is 1 to 500  $\mu\text{m}$ .



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

(51) Int.Cl.  
H 01 B 1/12  
H 01 M 10/40

識別記号

F I  
H 01 B 1/12  
H 01 M 10/40テーマコード (参考)  
Z 5 H 0 2 9  
B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-181249  
(22)出願日 平成10年6月26日 (1998.6.26)(71)出願人 000002185  
ソニー株式会社  
東京都品川区北品川6丁目7番35号  
(72)発明者 安田 壽和  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー  
株式会社内  
(72)発明者 野田 和宏  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー  
株式会社内  
(74)代理人 100067736  
弁理士 小池 晃 (外2名)

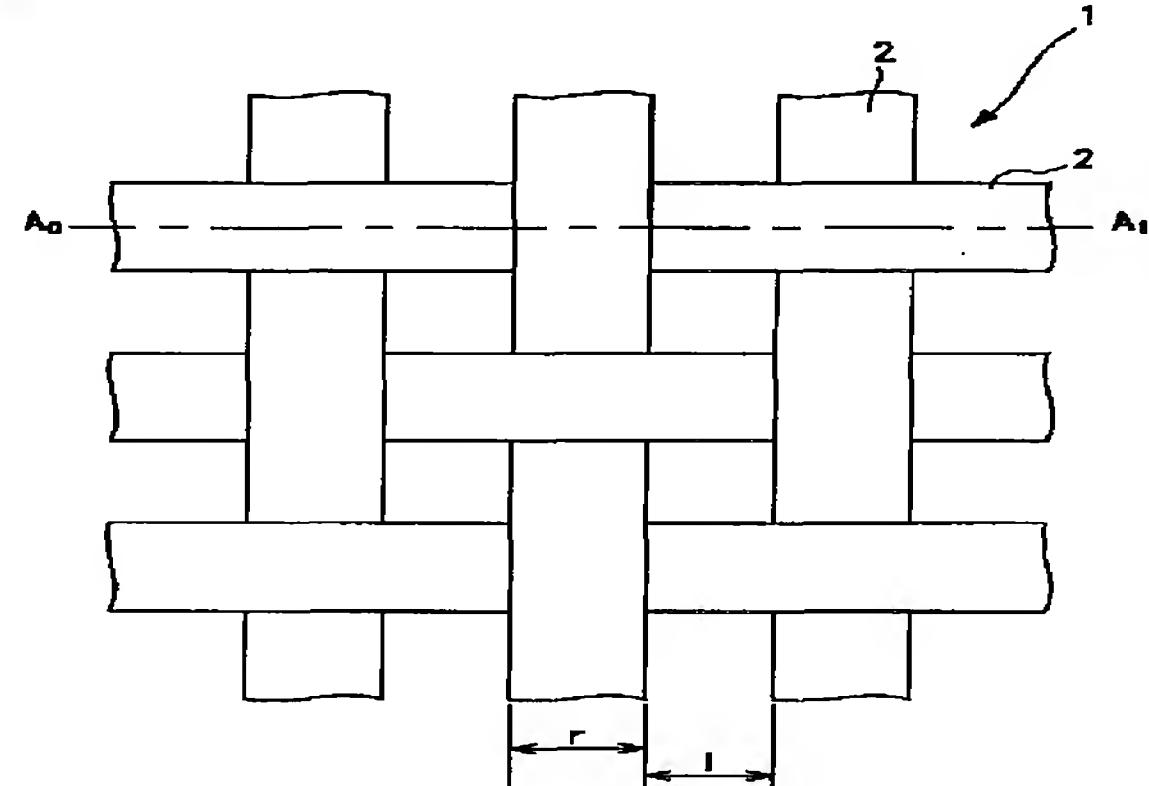
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質及びそれを用いた固体電解質電池

## (57)【要約】

【課題】 厚さが均一となされ、内部短絡が起きにくく、イオン伝導を阻害しない構造を持つ固体電解質及びそれを用いる固体電解質電池を提供する。

【解決手段】 固体電解質が、電子伝導性のない網目状の支持体1と、電解質とを共存させてなる。網目状の支持体1は、複数の線状の繊維2が交差されて網目状をなすものであり、繊維2の線径rが1～500μmであり、繊維2が交差されてなる各網目の開き1であるオーブニングが1～500μmである。



本発明の固体電解質に用いられる支持体の平面図

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子伝導性のない網目状の支持体と、電解質とを共存させてなることを特徴とする固体電解質。

【請求項2】 上記支持体は、複数の線状の支持体構成物が交差されて網目状をなすものであり、上記各支持体構成物の線径が $1\sim 500\mu\text{m}$ であり、上記支持体構成物が交差されてなる各網目の開きであるオープニングが $1\sim 500\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載の固体電解質。

【請求項3】 上記支持体は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセトニトリル及びポリフッ化ビニリデンを含有することを特徴とする請求項1記載の固体電解質。

【請求項4】 上記支持体は、上記支持体構成物が纖維であり、プレス加工により、この纖維が互いに熱融着されて形成されてなることを特徴とする請求項1記載の固体電解質。

【請求項5】 軽金属イオンをドープ、脱ドープ可能な材料からなる正極と、

軽金属、軽金属を含む合金、及び軽金属イオンをドープ、脱ドープ可能な材料のうちの何れかの材料からなる負極と、

上記正極及び負極の間に介在され、電子伝導性のない網目状の支持体を電解質と共に存させてなる固体電解質とを備えることを特徴とする固体電解質電池。

【請求項6】 上記支持体は、複数の線状の支持体構成物が交差されて網目状をなすものであり、上記各支持体構成物の線径が $1\sim 500\mu\text{m}$ であり、上記支持体構成物が交差されてなる各網目の開きであるオープニングが $1\sim 500\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項5記載の固体電解質電池。

【請求項7】 上記軽金属がリチウムであることを特徴とする請求項5記載の固体電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体電解質、及びそれを用いた固体電解質電池に関する。特に、固体電解質の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、ビデオテープレコーダ（VTR）、通信機器等の各種の電子機器の小型化、軽量化に伴い、それらの電源として高エネルギー密度を有する電池が要求されている。このような高エネルギー密度を有する電池として、例えば、負極活物質にリチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属を用いた電池が注目されている。

【0003】 既に、負極活物質としてリチウム等の軽金属を用い、正極活物質として二酸化マンガン（MnO<sub>2</sub>）、フッ化炭素[（CF）<sub>n</sub>]、塩化チオニル（SOCl<sub>2</sub>）等を用いた一次電池は、電卓、時計の電源やメ

モリのバックアップ電池として多用されている。

【0004】 また、負極活物質としてグラファイトや低結晶質カーボン等のリチウムイオンを吸収放出する、つまりドープ・脱ドープする炭素材料を用い、正極活物質としてLi<sub>x</sub>MO<sub>2</sub>（但し、Mは1種類以上の遷移金属を表し、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）を主体とするリチウム複合酸化物を用いた二次電池も多用されている。

【0005】 従来、固体電解質電池は、正極活物質層、電解質層、負極活物質層がこの順で積層されてなる層構造を有する。そして、上記電解質層としては、活物質層と電解質層との接触面積を増加させるため、ドクター・ブレード法に代表されるような活物質層上に固化前の電解質を塗布し、その後この電解質を固化させて固体電解質層を形成したものや、また多孔質フィルターや不織布を電解質と共に存させて固体電解質層を形成したものが一般的であった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述したドクター・ブレード法に代表されるような活物質層上に固化前の電解質を塗布し、その後電解質を固化させて形成した固体電解質層は、均一な厚さに塗布することが難しく、厚さにばらつきが生じやすいという不都合がある。その結果、このような厚さが不均一な固体電解質層を備えた固体電解質リチウム二次電池では、固体電解質層におけるリチウムイオンの移動度がばらつき、リチウムイオンの移動度が相対的に高い箇所、つまり電解質層の厚さが薄い箇所に電池反応が集中するため、容量が低下し、充放電サイクル寿命が短くなってしまうという問題点がある。

【0007】 しかも、固体電解質層の厚さが過度に薄い箇所が存在すると、電池に圧力が加わった際に、この固体電解質層の厚さの薄い箇所が破壊されて、結果的に絶縁が破壊され、正極活物質層と負極活物質層との接触が生じ、内部短絡を起こしてしまうこともある。

【0008】 また、フィルム状の高分子固体電解質を予め作成しておき、これを電解質層として用いる手法もあるが、元来、導電率の高い固体電解質は、ガラス転移温度T<sub>g</sub>が低いため、柔らかく、内部短絡が生じやすい。しかも、このような高分子固体電解質は、フィルム形状に成形しにくく、作製が困難である。

【0009】 さらに、他の固体電解質層としては、上述したように、多孔質フィルムや不織布を電解質と共に存させて形成したものがある。このような多孔質フィルムや不織布を電解質と共に存させてなる固体電解質層は、多孔質フィルムや不織布の細孔が小さく少ないため、電解質層の導電率が低下してしまい、固体電解質層の実効抵抗が大きくなり、結果的に電池特性が劣化するという問題点がある。

【0010】 特に、不織布を電解質と共に存させてなる固

体電解質層においては、単位面積当たりの纖維量（目付）のばらつきが生じやすく、リチウムイオンの移動度がばらつきやすく、リチウムイオンの移動度が相対的に高い箇所、つまり目付の少ない箇所に電池反応が集中するため、容量が低下し、充放電サイクル寿命が短くなるという問題がある。しかも、上記の固体電解質層において目付の極度に少ない箇所が存在すると、電池に圧力が加わった際に、この目付の少ない箇所が破壊されて、結果的に絶縁が破壊され、正極活性物質層と負極活性物質層との接触が生じ、内部短絡を起こしてしまうこともある。

【0011】そこで、本発明は、このような実情に鑑みて提案されたものであり、厚さが均一となされ、内部短絡が起きにくく、イオン伝導を阻害しない構造を持つ固体電解質及びそれを用いる固体電解質電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の目的を達成するために、鋭意検討を重ねた結果、電子伝導性のない網目状の支持体を電解質と共に存させることにより、厚さが均一化され、内部短絡を防止し、イオン伝導を阻害しない構造の固体電解質を構築することができることを見い出した。

【0013】すなわち、本発明に係る固体電解質は、電子伝導性のない網目状の支持体と、電解質と共に存させることを特徴とするものである。

【0014】このように、本発明に係る固体電解質は、所定の網目構造の支持体を電解質と共に存させて形成されるので、予めその形状が固定されるため、厚さにはばらつきを生じにくく、厚さがほぼ均一化される。その結果、本発明に係る固体電解質によれば、内部短絡が防止され、イオン伝導を阻害しない構造の固体電解質電池が得られる。

【0015】また、本発明に係る固体電解質電池は、正極及び負極の他に、上記のような電子伝導性のない網目状の支持体を電解質と共に存させてなる固体電解質を有することを特徴とするものである。

【0016】すなわち、本発明に係る固体電解質電池は、軽金属イオンをドープ、脱ドープ可能な材料からなる正極と、軽金属、軽金属を含む合金、及び軽金属イオンをドープ、脱ドープ可能な材料のうちの何れかの材料からなる負極と、上記正極及び負極の間に介在され電子伝導性のない網目状の支持体を電解質と共に存させてなる固体電解質とを有することを特徴とするものである。

【0017】このように、本発明に係る固体電解質電池は、固体電解質が所定の網目構造の支持体を電解質と共に存させて形成されるので、予め固体電解質の形状が固定されるため、固体電解質の厚さにはばらつきを生じにくく、厚さがほぼ均一化される。その結果、本発明に係る固体電解質電池によれば、内部短絡が防止され、イオン伝導を阻害しない構造となる。

### 【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0019】本発明を適用した固体電解質は、電子伝導性のない網目状の支持体と、電解質とを共存させてなることを特徴とするものである。ここで、図1に、本発明の固体電解質を構成する網目状の支持体1の平面図を示す。そして、図2に、支持体1における図1中の下線A-A1における断面図を示す。

【0020】本発明の固体電解質を構成する支持体1は、図1に示すように、複数の纖維2が格子状に交差して網目状を呈してなるものである。そして、この支持体1では、図2に示すように、これら複数の纖維2が各交差点毎に互いに上下逆となるように交差している。

【0021】このように、本発明を適用した固体電解質は、所定の網目構造からなる支持体1を電解質と共に存させて形成されるため、予め形状がほぼ固定されて、厚さがほぼ均一化される。なお、従来のドクターブレード法に代表されるような活性物質層上に固化前の電解質を塗布してから電解質を固化させて固体電解質層を形成するといった方法では、得られる電解質の膜厚にはばらつきが生じてしまったが、本発明の固体電解質は、このような形成行程を経ないために、厚みにはばらつきが生じにくくなる。

【0022】したがって、本発明の固体電解質によれば、厚さがほぼ均一化されるため、結果的に、内部短絡が防止され、イオン伝導を阻害しない構造の高性能な固体電解質電池を得ることができる。

【0023】なお、この支持体1の網目構造としては、特に、図1に示したような格子模様に織った構造に限定されるものではなく、纖維状の支持体を含んだ構造であれば何れの構造であっても構わない。例えば、支持体1の網目構造は、纖維状の支持体を織り込んだ構造に限らず、織り込まずに交差させていても良い。

【0024】特に、この支持体1は、図1及び図2に示すように、支持体1を構成する纖維2を長手方向とは垂直な方向に切断した際の直径、つまり纖維2の線径rが $1\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ であるとともに、隣同士に並ぶ纖維2により形成される各網目の開き、つまりオープニング1が $1\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。さらに、電池特性の点から、線径rが $1\text{ }\mu\text{m} \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、オープニング1が $1\text{ }\mu\text{m} \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0025】ここで、線径rが $500\text{ }\mu\text{m}$ を越える場合には、固体電解質層の厚さが厚くなり、結果的に実効抵抗が大きくなり、電池特性が劣化する。また、オープニング1が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合には、固体電解質と電極との接触面積が小さくなり、実効抵抗が大きくなり、電池特性が劣化する。また、線径rが $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合、或いは、オープニング1が $500\text{ }\mu\text{m}$ を越える場合には、内

部短絡を防止する効果が小さい。このことから、支持体1は、線径 $r$ が $1\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 、オープニング1が $1\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ である網目構造であることが好ましいといえる。

【0026】このように、本発明の固体電解質を構成する支持体1は、線径 $r$ やオープニング1が上述したように規定される。これにより、イオン伝導性や内部短絡等の安全性といった電池特性の点から、孔の大きさや強度が最適化される。

【0027】一方、従来から多用されているフィルム状の高分子固体電解質は、上述したように、柔らかい性質であるため、内部短絡を生じやすかった。その点、本発明の固体電解質は、適度な硬度で、且つ厚さが適度な値に均一化された支持体を基本骨格として構成されるので、内部短絡が生じにくく、優れたものといえる。

【0028】また、従来より提案されている多孔質フィルムや不織布を電解質と共に形成した固体電解層は、上述したように、これら多孔フィルムや不織布の孔が小さく且つ少ないため、電解質層の導電率が低下し、電解質層の実効抵抗が大きくなってしまった。その点、本発明の固体電解質は、基本骨格となる支持体の孔の大きさや数が上述したように最適化されているため、導電率に優れ、高性能なものといえる。

【0029】なお、支持体1、詳しくは纖維2の材料は、特に限定されるものではないが、耐酸化性及び耐還元性を示し、電子伝導性を示さず、固化前の電解質及び固化後の電解質と化学的な反応がないものが好ましく、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセトニトリル、及びポリフッ化ビニリデンを含有するものが好ましい。

【0030】さらに、この支持体1は、ホットプレス等のプレス加工を用いて纖維2を互いに熱融着させて作製することにより、支持体全体としての膜厚が薄く、且つ強度が増したものとなり、実用上優れたものとなる。

【0031】そして、本発明の固体電解質は、以上のような構成の支持体1を有するとともに、高分子化合物と電解質とを主に有するものである。

【0032】ここで、上記電解質としては、イオン伝導性材料であれば特に限定されるものではなく、従来公知の電解質であれば何れを用いても構わない。具体的には、この電解質としては、電解質自体が高分子化合物に溶解してイオン伝導性を示すもの、及び、電解質自体が溶媒に溶解してイオン伝導性を示すものを用いることができる。具体的には、リチウム塩を電解質として用いる場合には、リチウム塩としては、六フッ化リニ酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )、過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )、六フッ化ヒ素リチウム( $\text{LiAsF}_6$ )、四フッ化ホウ酸リチウム( $\text{LiBF}_4$ )、トリフルオロメタノスルホン酸リチウム( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ] 等の従来公知のリチウム塩が挙げられる。

【0033】また、上記高分子化合物としては、高分子化合物自体が電解質を溶解してイオン伝導性を示すものの、或いは、高分子化合物自体は電解質を溶解できないものであっても電解質を溶解することができる溶媒を用いて、高分子化合物がイオン伝導性を示すようになるものを用いることができる。

【0034】前者の高分子化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、主鎖にポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリフォスファゼン、ポリシラン等、また、それらの共重合体等の構造を有し、側鎖にポリオキシエチレン構造を有する高分子化合物等を用いることができる。これらの電解質を溶解できる高分子化合物であっても、後述するように、電解質を溶解することができる溶媒を併用することができる。

【0035】これに対して、後者の高分子化合物としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアクリレートまた、それらの共重合体等を用いることができる。なお、上述の高分子化合物は、架橋構造を有するものであっても良い。

【0036】ここで、本発明の電解質としてリチウム塩を用いた場合、このリチウム塩を溶解することができる溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルオキサゾリン等のカーボネート化合物、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物、ジメチルスルホキシド、スルフォラン等の非プロトン極性物質、及び水等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。

【0037】なお、このとき、高分子化合物と、電解質とを溶解することができる溶媒の混合割合は、その重量比において任意に設定することができる。

【0038】ところで、本発明を適用した固体電解質電池は、上述したような本発明の固体電解質を有するとともに、正極及び負極を有するものである。

【0039】すなわち、本発明に係る固体電解質電池は、軽金属イオンをドープ、脱ドープ可能な材料からなる正極と、軽金属、軽金属を含む合金、及び軽金属イオンをドープ、脱ドープ可能な材料のうちの何れかの材料からなる負極と、上記正極及び負極の間に介在されて電

子伝導性のない網目状の支持体1を電解質と共に存させてなる固体電解質とを備えるものである。

【0040】このように、本発明の固体電解質電池は、固体電解質が所定の網目構造の支持体1を電解質と共に存させて形成されるため、予め固体電解質の形状が固定されるので、固体電解質の厚さにはばらつきが生じにくく、厚さがほぼ均一化される。その結果、本発明の固体電解質電池によれば、内部短絡が防止され、イオン伝導を阻害しない構造の高性能なものとなる。

【0041】ここで、上記正極は、正極活性物質と、結着剤と、必要に応じて導電剤とを有する。正極活性物質としては、軽金属イオンをドープ・脱ドープ可能な材料であれば特に限定されるものではない。具体的には、リチウムイオンをドープ・脱ドープ可能な材料としては、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物、もしくは特定のポリマーを正極活性物質として用いることができる。より具体的には、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $NbSe_2$ 、 $V_2O_3$ 等のリチウムを含有しない金属酸化物や金属硫化物、或いは、 $Li_xMO_2$ （但し、Mは、 $Co$ 、 $Ni$ 、又は $Mn$ 等の遷移金属を表し、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）、或いは、 $LiNi_pM_1qM_2rMO_2$ （但し、 $M_1$ 、 $M_2$ は、 $Al$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Cr$ 、 $Ti$ 、 $Zn$ から選ばれる少なくとも1種の元素、又はP、B等の非金属元素でも良い。それらに $p+q+r=1$ である。）で表せるリチウム複合酸化物を用いることができる。また、特に、高電圧、高エネルギー密度が得られ、サイクル特性にも優れることから、リチウム・コバルト複合酸化物やリチウム・ニッケル複合酸化物を用いることが好ましい。

【0042】正極に用いられる結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）やポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等を好ましく使用することができる。また、正極に用いられる導電材としては、例えば、グラファイト等を好ましく使用することができる。

【0043】一方、上記負極は、負極活性物質と、結着剤と、必要に応じて導電剤とを有する。この負極活性物質としては、軽金属イオンをドープ・脱ドープ可能な材料であれば特に限定されない。具体的には、リチウムやナトリウム等のアルカリ金属や、それらを含む合金、及び充放電反応に伴いリチウム等のアルカリ金属をドープ・脱ドープする材料を用いることができる。より具体的には、リチウム等のアルカリ金属をドープ・脱ドープ可能な材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の導電性ポリマー、又は熱分解炭素類、コーカス類（石油コーカス、ピッヂコーカス、石油コーカスなど）、カーボンブラック（アセチレンブラック等）、ガラス状炭素、有機高分子材料焼成体（有機高分子材料を500°C以上の適当な温度で不活性ガス気流中、或いは真空中で焼成したもの）、炭素繊維等の炭素材料を用いることが

できる。特に、単位体積当たりのエネルギー密度が大きい点から、炭素材料を用いることが望ましい。

【0044】負極に用いられる結着剤としては、上記の正極に用いられる結着剤と同様なものが用いられる。負極に用いられる導電剤についても、上記の正極に用いられる導電剤と同様なものが用いられる。

【0045】なお、本発明の固体電解質電池の構成は、特に限定されるものではなく、渦巻状型、積層型、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等種々の形状にすることができる。

#### 【0046】

【実施例】以下、本発明を具体的な実験結果に基づいて詳細に説明する。なお、以下では、固体電解質として網目状の支持体を有するものを用いることにより、充放電特性に及ぼす効果を評価するために、図3に示すような測定用薄型電池10を作製した。

#### 【0047】実施例1

先ず、リチウム複合酸化物 $LiCoO_2$ を正極活性物質として91重量部、導電剤として黒鉛6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量部を混合し、1-メチル-2-ピロリドン（NMP）を溶媒として混練したものを、リードを付けた長方形のアルミニウム箔からなる集電体上に塗布し、110°Cで乾燥させ、プレスし、正極層11を得た。

【0048】次に、厚さ0.25mmのリチウム箔を長方形に切り出し、リードを付けた銅集電体に圧着し、負極層12を得た。

【0049】次に、正極層11上に電子伝導性のない線径176μm、オープニング429μmである網目状の支持体1を載せ、この支持体1上にポリエチレンオキシドと六フッ化リン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を溶媒アセトニトリルに溶かし込んだ溶液を流し込み、その後、真空乾燥によりアセトニトリルを除去して、正極層11上に固体電解質層13を得た。

【0050】次に、負極層12を固体電解質層13上に載せた。そして、最後に、正極層11、固体電解質層13及び負極層12からなる電池構造部14に対して、その両正面をラミネートフィルム15により挟み込んで封止することにより、積層型電池10が得られた。

#### 【0051】実施例2

実施例1と同様にして、正極層11及び負極層12を得た。

【0052】次に、正極層11上に、実施例1と同様な支持体1を載せ、この支持体1上に高分子としてポリアクリロニトリルを30重量部、溶媒としてプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとをモル比1:2で混合した混合有機溶媒を60重量部、電解質として実施例1と同じ六フッ化リン酸リチウムを10重量部混合し、120°Cで加熱し溶解した透明溶液を流し込んで、正極層11上に固体電解質層13を得た。そして、実施

例1と同様な行程を行い、積層型電池を得た。

【0053】**比較例1**

実施例1と同様にして、正極層11及び負極層12を得た。

【0054】次に、正極層11上に、ポリエチレンオキシドと六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)とを溶媒アセトニトリルに溶かし込んだ溶液を流し込み、その後、真空乾燥によりアセトニトリルを除去して、正極層11上に網目状の支持体を含まない電解質層を得た。その後、実施例1と同様な行程を行い、積層型電池を得た。

【0055】**比較例2**

実施例1と同様にして、正極層11及び負極層12を得た。

【0056】次に、正極層11上に、高分子としてポリアクリロニトリルを30重量部、溶媒としてプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートをモル比1:2で混合した混合有機溶媒を60重量部、電解質として六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)を10重量部混合し、120°Cで加熱し溶解した透明溶液を流し込んで、正極層11上に網目状の支持体を含まない電解質層を得た。その後、実施例1と同様な行程を経て積層型電池を得た。

【0057】<電池特性評価の条件>以上のように作製された実施例1及び比較例1の電池は、実施例2及び比較例2の電池とは固体電解質中の高分子材料が異なる。

そこで、以下では、電池特性の評価において、実施例1

測定例	2サイクル目放電容量 [mah/g]	10サイクル目放電容量 [mah/g]
実施例電池1	134	134
実施例電池2	134	134
比較例電池1	95	充電時内部短絡
比較例電池2	充電時内部短絡	—

【0064】表1の結果から明らかなように、電解質層に網目構造の支持体を共存させなかった比較例1及び比較例2は、それぞれ10サイクル目、2サイクル目で、内部短絡を生じているが、網目状の支持体を共存させた実施例1及び実施例2は、理論放電容量に近い値が得られることがわかった。

【0065】このような結果から、正極と負極の間に、電子伝導性のない網目状の支持体を電解質として共存させてなる固体電解質層を配することにより、固体電解質層の厚さを均一化させ、内部短絡を防止し、イオン伝導を阻害しない構造を有することができると判明した。

【0066】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明に係る固体電解質は、所定の網目構造からなる支持体を電解質と共存させて形成されるので、予めその形状が固定されるため、厚さにばらつきを生じにくく、厚さがほぼ均一化される。その結果、本発明に係る固体電解質によれば、内部短絡が防止され、イオン伝導を阻害しない導電

の電池に対して比較例1の電池を比較するものとし、また、実施例2の電池に対して比較例2の電池を比較するものとする。

【0058】先ず、実施例1及び比較例1の電池に対して、以下に示す条件にて充放電試験を行った。

【0059】この充放電試験は、80°Cの恒温槽中にて行った。そして、充電は、先ず、電流密度を12.5uA/cm<sup>2</sup>として、定電流充電を電池電圧が4.2Vとなるまで行い、次いで、4.2Vの定電圧充電を電流密度が0.625uA/cm<sup>2</sup>になるまで行った。放電は、電流密度12.5uA/cm<sup>2</sup>で電池電圧が3.0Vとなるまで行った。

【0060】次に、実施例2及び比較例2の電池に対して、以下に示す条件にて充放電試験を行った。

【0061】この充放電試験は、25°Cの恒温槽中にて行った。そして、充電は、先ず、電流密度を12.5uA/cm<sup>2</sup>として、定電流充電を電池電圧が4.2Vとなるまで行い、次いで、4.2Vの定電圧充電を電流密度が0.625uA/cm<sup>2</sup>になるまで行った。放電は、電流密度12.5uA/cm<sup>2</sup>で電池電圧が3.0Vになるまで行った。

【0062】<充放電特性の検討>上述した充放電試験の条件で得られた各電池の2サイクル目、10サイクル目の放電容量の測定結果を表1に示す。

【0063】

【表1】

性に優れた構造の高性能な固体電解質電池を得ることができる。

【0067】また、本発明に係る固体電解質電池は、固体電解質が所定の網目構造の支持体を電解質と共存させて形成されるので、予め固体電解質の形状が固定されるため、固体電解質の厚さにばらつきを生じにくく、厚さがほぼ均一化される。その結果、本発明に係る固体電解質電池によれば、内部短絡が防止され、イオン伝導が阻害されない導電性に優れた構造の高性能な電池となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した固体電解質を構成する支持体の平面図である。

【図2】支持体における図1中の破線A<sub>0</sub>—A<sub>1</sub>における断面図を示す。

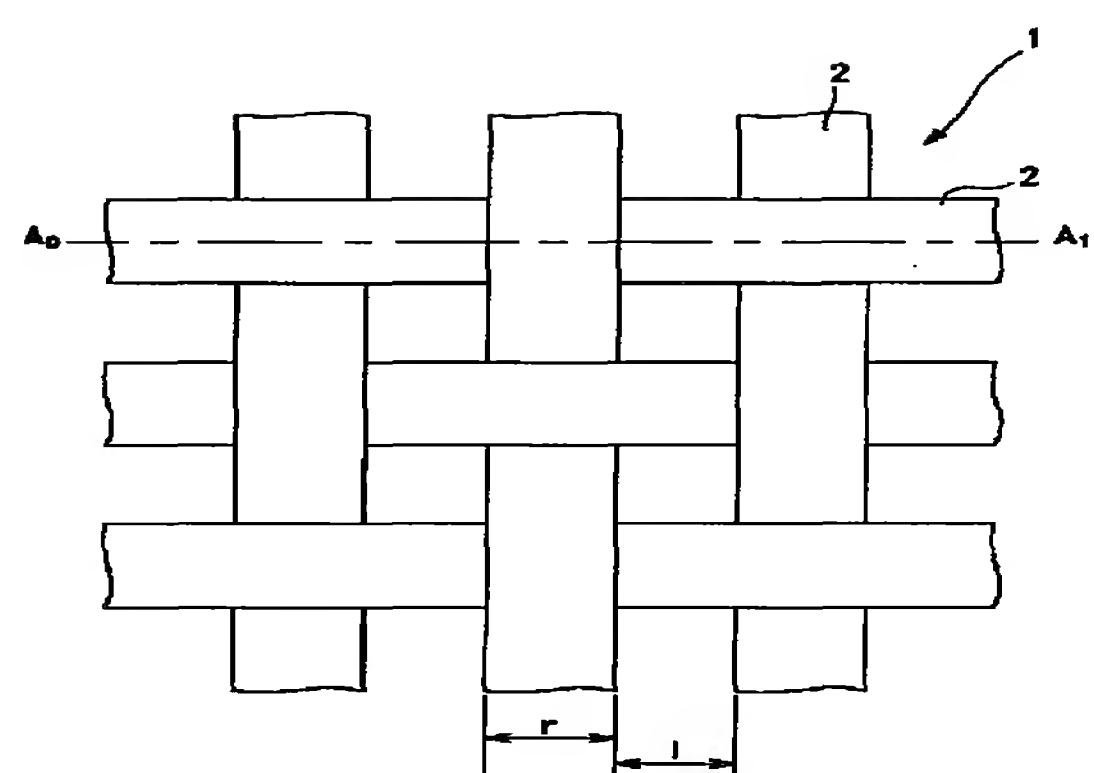
【図3】本発明を適用した積層型電池の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

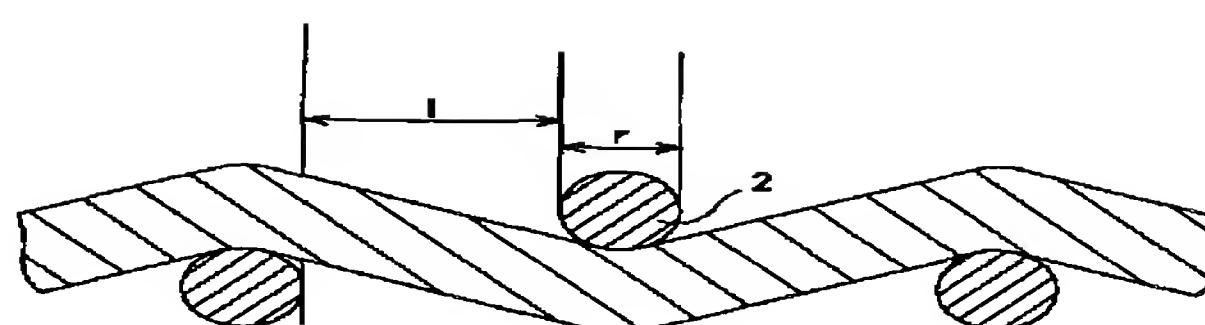
50 1 支持体、 2 繊維、 3 隙間、 10 積層型

電池、 11 正極、 12 負極、 13 固体電解質 層

【図1】

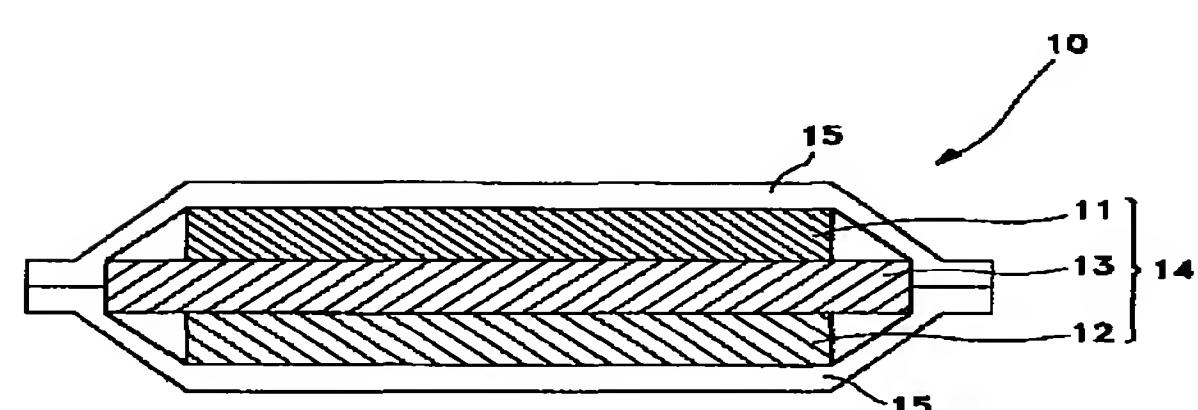


【図2】

図1中 A<sub>0</sub>—A<sub>1</sub> の断面図

本発明の固体電解質に用いられる支持体の平面図

【図3】



11: 正極層  
 12: 負極層  
 13: 固体電解質層  
 14: 電池構成部  
 15: ラミネートフィルム

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ12 AK02  
AK03 AK05 AK16 AL06 AL07  
AL12 AL16 AM00 AM02 AM03  
AM04 AM05 AM07 AM16 BJ02  
BJ03 BJ12 BJ14 CJ02 CJ03  
CJ05 DJ07 DJ15 EJ12 HJ05  
HJ06